

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-62347

⑮ Int.Cl.¹

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和64年(1989)3月8日

C 08 L 31/04
C 08 K 5/05
// C 08 F 2/26
2/44
18/08

LHD
CAM
MBV
MCR

8620-4J
7224-4J
2102-4J

審査請求 有 発明の数 1 (全9頁)

⑭ 発明の名称 酢酸ビニル樹脂エマルジョン組成物

⑯ 特 願 昭62-218365

⑰ 出 願 昭62(1987)9月1日

⑱ 発 明 者	永 澤	滋	埼玉県蓮田市椿山4丁目27番3号
⑱ 発 明 者	野 尻	久 雄	埼玉県大宮市深作288番の6
⑱ 発 明 者	中 井	善 積	埼玉県岩槻市大字加倉410番地の11 2号305
⑱ 発 明 者	矢 ケ 崎	正 夫	埼玉県北葛飾郡吉川町吉川団地5番5号305
⑱ 発 明 者	児 嶋	睦 美	大阪府堺市模塚台2丁38番39号
⑰ 出 願 人	コニシ株式会社		大阪府大阪市東区道修町2丁目6番地
⑰ 代 理 人	弁理士 鈴江 武彦		外2名

明 細 書

1. 発明の名称

酢酸ビニル樹脂エマルジョン組成物

2. 特許請求の範囲

(1) ポリビニルアルコールの存在下、酢酸ビニルを乳化重合または乳化共重合して得られる酢酸ビニル樹脂エマルジョンに、水溶性でかつアルコール性OH基を有する化合物を、さらに乳化重合反応中または乳化共重合反応中に添加含有させたことを特徴とする酢酸ビニル樹脂エマルジョン組成物。

(2) 水溶性でかつアルコール性OH基を有する化合物が、一価アルコールである特許請求の範囲第1項記載の酢酸ビニル樹脂エマルジョン組成物。

(3) 水溶性でかつアルコール性OH基を有する化合物が、グリコールである特許請求の範囲第1項記載の酢酸ビニル樹脂エマルジョン組成物。

(4) 水溶性でかつアルコール性OH基を有する化合物が、グリコールエーテルである特許請求の範囲第1項記載の酢酸ビニル樹脂エマルジョン組成

物。

(5) 水溶性でかつアルコール性OH基を有する化合物が、ポリグリコールである特許請求の範囲第1項記載の酢酸ビニル樹脂エマルジョン組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

この発明は、作業性、耐熱性、耐水性、貯蔵安定性等の特性においてすぐれた酢酸ビニル樹脂エマルジョン組成物に関する。

〔従来の技術〕

ポリビニルアルコールなどの水溶性高分子を保護コロイドとして用いて、酢酸ビニルモノマーを乳化重合して得られる酢酸ビニル樹脂エマルジョンは、従来、接着剤、塗料、紙加工、繊維加工などに広く使用されている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

このように広く用いられている酢酸ビニル樹脂エマルジョンも種々の欠点を有する。すなわち、欠点として、(1)粘度の温度依存性が大きい。すなわち、冬期などの低温時に粘度上昇が著しく、し

たがって使用しにくく、作業性が悪い。(2)高濃度になると粘度上昇が著しく、作業性が悪くて取扱が不便である。(3)低粘度にすると分離沈降し貯蔵安定性が悪い。(4)保護コロイドにポリビニルアルコールなどの水溶性高分子を用いるので、得られた皮膜は耐水性が悪いなどがあげられる。

〔問題点を解決するための手段〕

この発明は、上記した従来の酢酸ビニル樹脂エマルジョンの有する種々の欠点を除去し、作業性、耐熱性、耐水性、貯蔵安定性等の特性においてすぐれた酢酸ビニル樹脂エマルジョン組成物を提供するものである。しかしてこの発明の酢酸ビニル樹脂エマルジョン組成物は、ポリビニルアルコールの存在下、酢酸ビニルを乳化重合または乳化共重合して得られる酢酸ビニル樹脂エマルジョンに、水溶性でかつアルコール性OH基を有する化合物を、さらに乳化重合反応中または乳化共重合反応中に添加含有させたことを特徴とするものである。

この発明の組成物において、水溶性でかつアルコール性OH基を有する化合物（以下化合物と略す）

$\text{HO}(\text{CH}_2)_3\text{H}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ 、トリメタレングリコール： $\text{C}_3\text{H}_8(\text{OH})_2$ 、3-メチル-1,3-ブタンジオール： $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)\text{OHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ がある。

グリコールエーテルの例としては

エチレングリコールモノメチルエーテル：

$\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_4\text{OH}$ 、エチレングリコールモノエチルエーテル： $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_4\text{OH}$ 、エチレングリコールモノプロピルエーテル： $\text{C}_3\text{H}_7\text{OC}_2\text{H}_4\text{OH}$ 、ジエチレングリコールモノメチルエーテル： $\text{CH}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2\text{H}$ 、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル：

$\text{C}_3\text{H}_7\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{OH}$ 、プロピレングリコールモノメチルエーテル： $\text{CH}_3\text{OC}_3\text{H}_7\text{OH}$ 、プロピレングリコールモノエチルエーテル： $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_3\text{H}_7\text{OH}$ 、エチレングリコールモノターシャリープロピルエーテル： $(\text{CH}_3)_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、3-メトキシ-1-ブタノール： $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ がある。

ポリグリコールの例としては、

平均分子量200、300、400、600、1000又は1500などのポリエチングリコール：

$\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ がある。

の添加率は、好ましくは酢酸ビニル樹脂エマルジョンに対して0.5～15重量％である。添加率が0.5重量％未満であると、添加の効果が少く、一方15重量％を越すと不安定なエマルジョン組成物となりやすくなるので、添加率は上記のように0.5～15重量％の範囲が実用的にみて好適である。

本発明の組成物に含有させる化合物としては、乳化重合反応または乳化共重合反応を抑制もしくは禁止させないものならば、いずれでも可能であるが、一般的には次のようなものが挙げられる。

一価アルコールの例としては、

メタノール： CH_3OH 、エタノール： $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 、イソプロピルアルコール： $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ 、ターシャリーブタノール： $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ がある。

グリコールの例としては、

エチレングリコール： $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ 、プロピレングリコール： $\text{HOC}_2\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{OH}$ 、ジエチレングリコール： $\text{HOC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{OH}$ 、トリエチレングリコール： $\text{HOC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{OH}$ 、ヘキシレングリコール：

なお、本発明でいう水溶性とは20℃の水100cc中に本発明の化合物100gを混合して放置しても分離したり沈降しないことをいう。

酢酸ビニル樹脂エマルジョンに化合物を含有させる時期については、酢酸ビニルの乳化重合の段階で添加含有させる。化合物を重合終了後に添加含有させた場合は、効果が期待できない。また、本発明の酢酸ビニル樹脂エマルジョン組成物を得るための酢酸ビニルの乳化重合条件については、とくに制限はなく、重合温度、重合時間、酢酸ビニルモノマーの添加方法など、従来公知の方法を適用することができる。

この発明の酢酸ビニル樹脂エマルジョン組成物は、例えば、攪拌機、温度計、滴下装置および逆流冷却器を具備した反応容器中に、水およびポリビニルアルコールならびに化合物を仕込んだ後、加温して溶解後、適当な温度で、酢酸ビニルモノマーおよび重合触媒を添加し、数時間乳化重合することにより得られる。なお、必要に応じて重合系に炭酸アンモニウム、酒石酸等のpH調整剤や

Na-ホルムアルデヒドスルホキシレート、L-アスコルビン酸等の還元剤をも存在させる。

本発明の組成物を得るために用いられる酢酸ビニルは、酢酸ビニルモノマー単独のみならず、酢酸ビニルモノマーと、これと共重合し得る他のモノマー、例えばプロピオン酸ビニル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル等との混合物であってもよい。すなわち、この発明において、酢酸ビニル樹脂エマルジョンは、酢酸ビニルモノマーを乳化重合または乳化共重合することによって得られる。

本発明の組成物を得るために用いられるポリビニルアルコールとしては、通常使用されている重合度100～4,500、ケン化度65モル%以上のものが好適に使用される。また、カルボキシル変性ポリビニルアルコールのような変性ポリビニルアルコールであってもよい。なお、必要に応じて、ポリビニルアルコールと共に通常用いられるアニオン型、カチオン型、非イオン型の界面活性剤の併用も差し支えない。

エマルジョン組成物は、従来のエマルジョンに比較して粒子のゆ着が少く、かつ粒子径が0.5 μ m以下と微粒子であるので、高濃度でも比較的粘度であり、また冬季において粘度上昇が少い。

したがって、本発明の組成物は、接着剤として用いた場合、強度に優れ、耐熱性が良好で、塗料、繊維、セラミックバインダーおよび紙の加工用などに用いた場合にはバインディング力（結合力）が優れたものである。

〔実施例〕

実施例1～4および比較例1～6

攪拌機、温度計、滴下装置および遠流冷却器を具備した反応容器に、水54.9g、重合度1700でケン化度88モル%のポリビニルアルコール（株式会社クラレ製商品名クラレポパール217）4g、第1表に示す各種の本発明で用いる化合物5g、および炭酸アンモニウム0.1gを仕込み、攪拌しながら80℃の温度に加熱して約30分間投拌して溶解させたのち、10%過硫酸アンモニウム水溶液1gと、酢酸ビニルモノマー35gと

この発明の組成物を得るために用いられる乳化重合または乳化共重合触媒としては、通常の乳化重合触媒、例えば過硫酸カリ、過硫酸アンモニウムのような過硫酸塩、過酸化水素のような過酸化物およびそれらと還元剤との組合せによるレッドックス触媒などが好適である。

〔作用〕

本発明の酢酸ビニル樹脂エマルジョン組成物の特性が優れている理由は、化合物が優れた分散剤としての作用を有しているため、乳化重合が容易となり、得られた酢酸ビニル樹脂エマルジョンの粒子構造が従来のエマルジョンの粒子構造と比較して粒子同志のゆ着がなく適度に分散していること、エマルジョンの粒子径も、従来型エマルジョンが0.5～1 μ mであるのに対し、0.2～0.4 μ mと小さいこと、および化合物が、ポリビニルアルコールおよび酢酸ビニル樹脂の良溶剤として作用することなど、従来の溶剤や可塑剤にない優れた特性を有しているためと考えられる。

以上に述べたように、本発明の酢酸ビニル樹脂

を約3～4時間をかけて徐々に滴下し、滴下終了後さらに同温度で約30分間熟成したのち冷却した。

このようにして酢酸ビニルモノマーを乳化重合して得られた酢酸ビニル樹脂エマルジョン組成物の粘度、乾燥被膜の耐水性および蒸発残分について測定し、その結果を第1表に示した。

比較のために、実施例1～4における本発明で用いる化合物を水に不溶のフタル酸ジブチル（DBP）に置換えた以外は実施例1～4と同様にして得られた酢酸ビニル樹脂エマルジョン（比較例5）および市販の酢酸ビニル樹脂エマルジョン（コニシ株式会社製商品名ボンドCH₁₀）（比較例6）につき、夫々、粘度、耐水性および蒸発残分について上記と同様の方法で測定し、その結果を第1表に併記した。

さらに、上記と同様の反応容器に水54.9g、実施例1～4と同じポリビニルアルコール4gおよび炭酸アンモニウム0.1gを仕込み、攪拌しながら80℃の温度に加熱して約30分間攪拌して

溶解させたのち、10%過硫酸アンモニウム水溶液1gと酢酸ビニルモノマー35gとを約4時間かけて徐々に滴下し、滴下終了後さらに同温度で約30分間熟成してから、第1表に示す各種の本発明に用いる化合物5gを加え、充分攪拌したのち、冷却して得られた酢酸ビニル樹脂エマルジョン(比較例2~4)について、粘度、耐水性および蒸発残分について上記と同様の方法で測定し(なお、比較例1はエマルジョン製造中にゲル化してしまい測定不可能であった)、その結果を第1表に示した。

さらに実施例1~4に示される酢酸ビニル樹脂エマルジョン組成物の粒子構造を、日本電子株式会社製走査型電子顕微鏡JSM-T₂₂₀で観察し、その結果を第1~4図の電子顕微鏡写真図(何れも倍率7,500倍)に示した。比較のために、比較例2~6のエマルジョンの粒子構造についても上記の電子顕微鏡で観察し、その結果を第5~9図の電子顕微鏡写真図(何れも倍率7,500倍)に示した。

第1~4図と第5~9図とを比較すると、本発明の酢酸ビニル樹脂エマルジョン組成物は、本発明で用いる化合物を乳化重合終了後に添加して得られた比較例2~4の酢酸ビニル樹脂エマルジョンおよび比較例5~6の従来型酢酸ビニル樹脂エマルジョンと比較して、粒子径が小さく、かつ粒子同志の付着が少なく適度に分散していることがわかる。

第1表

項 目	実 施 例 化 合 物	1	2	3	4	比 較 例					
		イソプロピル アルコール	3-メチル-1,3 ブタジオール	3-メトキシ-1- ブタノール	平均分子量 200のポリエチ レングリコール	イソプロピル アルコール	3-メチル-1,3 ブタジオール	3-メトキシ-1- ブタノール	平均分子量 200のポリエチ レングリコール	DBP	ベンゾ CH ₁₈
1) 粘度(cps)	30℃	3,250	5,500	3,600	6,000	ゲル状 測定不能	9,050	8,600	9,700	49,000	31,000
	0℃	12,025	13,200	12,600	24,000	ゲル状 測定不能	36,200	35,260	40,740	250,000	155,000
2) 粘度上昇率(倍)		3.7	2.4	3.5	4.0	-	4.0	4.1	4.2	5.1	5.0
3) 耐 水 性(秒)		180以上	180以上	180以上	180以上	-	90	90	120	40	50
4) 蒸発残分(%)		39.0	43.2	43.0	43.5	-	43.3	43.2	43.7	43.1	40.5
5) 粒 子 径(μm)		0.2~0.4	0.2~0.4	0.2~0.4	0.2~0.4	-	0.5~0.7	0.5~0.7	0.5~0.9	0.5~0.7	0.5~0.8

注1) B型粘度計を使用し0℃では0℃の冷ぞう庫に24時間放置後測定した。

2) 30℃の粘度と0℃の粘度との比を示す。

3) エマルジョン組成物をガラス板上に塗付して0.2mm厚の連続皮膜を作成し、室温(20℃)で3日間放置した。このガラス板を皮膜を上にして水平に新聞紙上に密着させておき、20℃の水を1滴皮膜上に落とし8ポイント活字のひらがな文字が読めなくなるまでの時間を測定した。

4) エマルジョン1gを100℃乾燥機中に60分間放置後デシケーター中に放置して測定した。

5) 顕微鏡写真図より測定した。

第1表の結果より明らかなように実施例1～4で得られた本発明のエマルジョン組成物は、比較例2～6の従来型酢酸ビニル樹脂エマルジョンに比較して著しく低粘度で且つ粘度の温度依存性が少い。また、耐水性についても本発明のエマルジョンは180秒間経過後も充分活字を読むことができたが比較例2～6の従来型酢酸ビニル樹脂エマルジョンは40～120秒間で活字を読むこと

ができなかった。この結果から明らかなように、本発明のエマルジョン組成物は、耐水性においてもすぐれたものである。

実施例5～10および比較例7

実施例1～4で用いたと同様の反応容器に、第2表にそれぞれ示す量の水、実施例1～4で用いたと同様のポリビニルアルコール、エチレングリコールモノターシャリブチルエーテルおよび炭酸アンモニウムを仕込み、攪拌しながら80℃の温度に加熱して約30分間攪拌して溶解させたのち、第2表に示す量の10%過硫酸アンモニウム水溶液と酢酸ビニルモノマーとを、約4時間をかけて徐々に滴下し、滴下終了後さらに同温度で約30分間熟成したのち冷却した。

このようにして酢酸ビニルモノマーを乳化重合して得られた酢酸ビニル樹脂エマルジョン組成物の蒸発残分および粘度を実施例1～4と同様の方法で測定し、その結果を第2表に示した。

比較のために、上記実施例5におけるエチレングリコールモノターシャリブチルエーテルを水に

置換えた以外は実施例5と同様にして得られた酢酸ビニル樹脂エマルジョン(比較例7)につき、それぞれ蒸発残分および粘度につき実施例1～4と同様の方法で測定し、その結果をも第2表に併記した。

第 2 表

項 目	実 施 例	5	6	7	8	9	10	比 較 例	
								7	5
水 (g)		59.4	58.9	56.9	54.9	49.9	44.9	59.9	54.9
ポリビニルアルコール (g)		4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
炭酸アンモニウム (g)		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
10 多過硫酸アンモニウム 水溶液 (g)		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
酢酸ビニルモノマー (g)		35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0
エチレングリコールモノター シャリブチルエーテル (g)		0.5	1.0	3.0	5.0	10.0	15.0	0	DBP 5.0
計 (g)		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
蒸 発 残 分 (%)		39.2	40.3	41.0	42.8	48.3	49.0	38.7	43.1
粘 度 (cpe)	30℃	9,000	8,250	10,700	6,250	3,400	3,200	10,750	49,000
	0℃	37,800	33,000	34,240	15,625	8,160	7,680	48,375	250,000
粘度上昇倍率 (倍)		4.2	4.0	3.2	2.5	2.4	2.4	4.5	5.1

第 2 表の結果より明らかのように実施例 5～10 の本発明のエマルジョン組成物は比較例 7 の従来の酢酸ビニル樹脂エマルジョンに比較して著しく低粘度で粘度の温度依存性が少ない。

また実施例 8 のエマルジョン組成物と比較例 5 のエマルジョンについてそれぞれの耐熱接着力を測定した。両エマルジョンを、60℃の乾燥機中に 1 時間放置後取り出し、直ちに耐熱接着力を測定した。測定は JISK6804 の方法によっておこなった。その結果実施例 8 の本発明のエマルジョン組成物の耐熱接着力が 4.4 kg/cm^2 であったのに対し比較例 5 の従来のエマルジョンの耐熱接着力は 3.2 kg/cm^2 であって本発明のエマルジョン組成物は従来品にくらべて耐熱性が良好であった。

実施例 11 および比較例 8

実施例 1～4 で用いたと同様の反応容器に、水 38.9g、重合度 600 でケン化度 80 モル%のカルボキシル変性ポリビニルアルコール（株式会社クラレ製、商品名クラレポパール KL506）4g、3-メトキシ-1-ブタノール 5g および炭

酸アンモニウム 0.1g を仕込み、攪拌しながら 75℃の温度に加熱して約 30 分間攪拌して溶解させたのち、10 多過硫酸アンモニウム水溶液 1g と酢酸ビニルモノマー 51g とを徐々に約 5 時間をかけて滴下し、滴下終了後さらに同温度で 30 分間熟成したのち冷却した。

このようにして酢酸ビニルを乳化重合して得られた酢酸ビニル樹脂エマルジョン組成物の粘度および蒸発残分を実施例 1～4 と同様の方法で測定し、その結果を第 3 表に示した。

比較のために、上記実施例 11 における 3-メトキシ-1-ブタノールを DBP に置換えた以外は実施例 11 と同様にして得られた酢酸ビニル樹脂エマルジョン（比較例 8）につき、粘度および蒸発残分につき実施例 1～4 と同様の方法で測定し、その結果をも第 3 表に示した。

第3表

		実施例11	比較例8
粘度(cps)	30℃	38,000	149,000
	0℃	76,000	387,400
粘度上昇倍率(倍)		2.0	2.6
蒸発残分(%)		59.8	59.7

第3表の結果から明らかなように、実施例11の本発明のエマルジョン組成物は、比較例8の従来のエマルジョンにくらべて温度依存性が小さい。

さらに、実施例11のエマルジョン組成物を、ラワン合板の表面にガラス棒でうすく塗付したところ、蒸発残分(固形分)が59.8%の高濃度品でありながら比較的粘度であって、容易に塗付することができた。

これに対して、比較例8の従来のエマルジョンは、高粘度のため合板表面に容易に塗付することは困難であった。

実施例12および比較例9～10

実施例1～4で用いたと同様の反応容器に、水

0.1gを仕込み、撹拌しながら80℃の温度に加熱して約30分間溶解させた後、過酸化水素0.1gを加えてから酢酸ビニルモノマー35gを約4時間かけて徐々に滴下し、滴下終了後さらに水20gを加えて同温度で約30分間熟成したのち冷却した。このようにして酢酸ビニルを乳化重合して得られた酢酸ビニル樹脂エマルジョン(比較例9)につき、比較のために上記と同様方法で粘度、蒸発残分および貯蔵安定性を測定しその結果をも第4表に示した。

さらに市販の酢酸ビニル樹脂エマルジョン(コニシ株式会社製、商品名ボンドCH3000L)比較例10)についても、比較のために上記と同様方法で粘度、蒸発残分および貯蔵安定性を測定し、その結果をも第4表に示した。

45.8g、ケン化度88モル%で重合度500のポリビニルアルコール(株式会社クラレ製商品名クラレポパール205)4g、エチレングリコールモノタールジブチルエーテル5gおよび酒石酸0.1gを仕込み、撹拌しながら80℃に加熱して約30分間溶解させた後、過酸化水素水0.1gを添加してから、酢酸ビニルモノマー35gを約4時間をかけて徐々に滴下し、滴下終了後さらに水20gを加えて同温度で約30分間熟成したのち冷却した。このようにして酢酸ビニルを乳化重合して得られた酢酸ビニル樹脂エマルジョン組成物につき、実施例1～4と同様の方法で、粘度および蒸発残分を測定し、その結果を第4表に示した。またこのエマルジョン組成物を200ccのガラスびんに入れて室温(20℃)に放置して貯蔵安定性を観察し、その結果をも第4表に示した。

一方、反応容器に水35.8g、ケン化度88モル%で重合度500のポリビニルアルコール(株式会社クラレ製商品名クラレポパール205)4g、フタル酸ジブチル(DBP)5gおよび酒石酸

第4表

	実施例12	比較例9	比較例10
粘度(cps)30℃	150	310	520
蒸発残分(%)	39.0	39.8	40.8
貯蔵安定性	3ヶ月後 異常なし	1ヶ月後 分離沈降した	1ヶ月後 分離沈降した

第4表の結果から明らかなように、実施例12の本発明のエマルジョン組成物は、比較例9～10のエマルジョンに比較し、低粘度のものでありながら3ヶ月経過後も分離沈降などの異常現象は認められず、貯蔵安定性が良好であった。これに対して比較例9および10の従来の酢酸ビニル樹脂エマルジョンは、何れも1ヶ月経過後に分離沈降が認められた。

実施例13および比較例11

実施例1～4で用いたと同様の反応容器に、水55.8g、実施例1～4で用いたと同様のポリビニルアルコール4gおよび炭酸アンモニウム0.1gを仕込み、撹拌しながら80℃の温度に加熱して約30分間撹拌し溶解させた後、10%過硫酸

アンモニウム水溶液1gおよび酢酸ビニルモノマー30gにエチレングリコールモノターシャリブテールエーテル5gを混合したものを約4時間をかけて徐々に滴下し、滴下終了後さらにアクリル酸ブテール5gを同温度で徐々に加えて乳化共重合をおこない、滴下終了後さらに同温度で30分間熟成したのち冷却した。このようにして酢酸ビニルとアクリル酸ブテールとを乳化共重合して得られた酢酸ビニル樹脂エマルジョン組成物につき、実施例1~4と同様の方法で粘度を測定したところ、30℃で6,000 cpsであった。

比較のために、上記実施例13におけるエチレングリコールモノターシャリブテールエーテルをDBPに置換えた以外は、実施例13と同様にして得られた酢酸ビニル樹脂エマルジョン(比較例11)につき、実施例1~4と同様の方法で粘度を測定したところ、30℃で10,600 cpsであった。

上記の実施例13と比較例11との比較から明らかのように、本発明のエマルジョン組成物については、酢酸ビニルモノマーにエチレングリコー

ルモノターシャリブテールエーテルを混合したものを重合系に添加して乳化重合させたものであっても、比較例11の従来品に比較して著しく粘度が低いものであった。

〔発明の効果〕

本発明の酢酸ビニル樹脂エマルジョン組成物は、

- (1) 粘度の温度依存性が少なく、低温での粘度上昇が著しく低く、作業性がよい、
- (2) 従来のDBPなどの可塑剤を添加しなくても低温で充分造膜し、その結果得られた皮膜は比較的強度が強く、耐熱性に優れている、
- (3) 高濃度でも低粘度品が得られ、作業性がよい、
- (4) 低粘度で長期保存しても分離沈降せず、貯蔵安定性が良好である、
- (5) エマルジョン組成物から得られる乾燥皮膜が耐水性に優れている、および
- (6) エマルジョンの粒子径が従来のエマルジョンの粒子径より大巾に小さく、かつ凝集せずに均一に分散していること、から、本発明のエマ

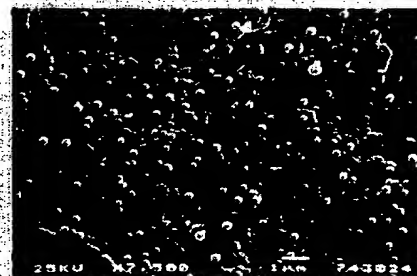
ルジョン組成物は、バインダーとしての結合力が優れている、などの従来の酢酸ビニル樹脂エマルジョンでは達成できない多くの優れた特性を有する。

したがって、本発明のエマルジョン組成物は、木材、紙、無機顔料の接着剤、や水性塗料、紙塗装材、防曇塗装材、石炭入塗装材、砂、短繊維、セラミックス粉などのバインダーとして極めて有効なものである。

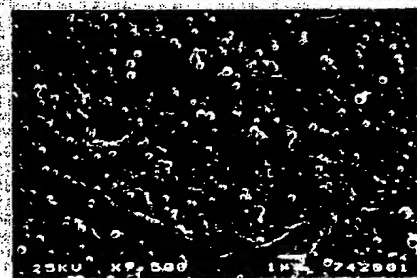
4. 図面の簡単な説明

第1図ないし第4図は実施例1ないし実施例4に示す本発明の酢酸ビニル樹脂エマルジョン組成物の粒子構造を示す電子顕微鏡写真図および第5図ないし第9図は比較例2ないし比較例6に示す酢酸ビニル樹脂エマルジョンの粒子構造を示す電子顕微鏡写真図である。

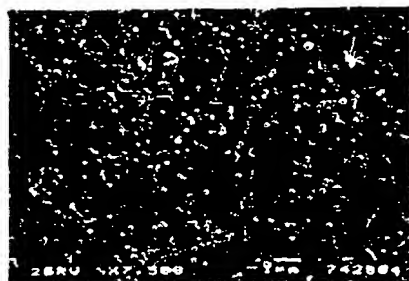
出願人代理人 弁理士 鈴 江 武 彦



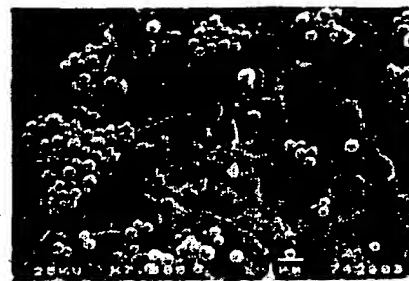
第 1 図



第 2 図



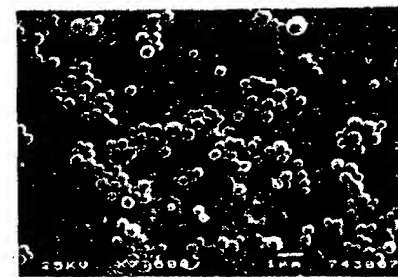
第 3 図



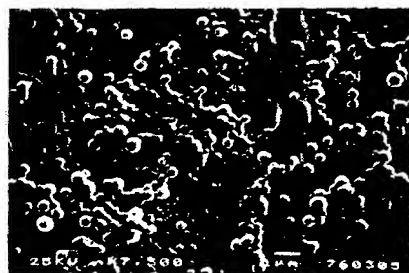
第 5 図



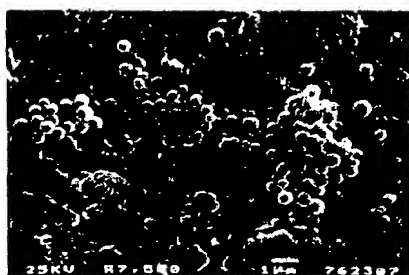
第 4 図



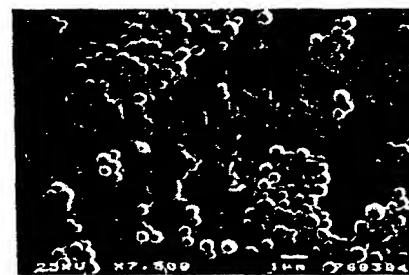
第 6 図



第 7 図



第 8 図



第 9 図